

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-505452

第2部門第4区分

(43) 公表日 平成6年(1994)6月23日

(51)Int.Cl. ⁴ B 29 C 47/00 C 08 J 9/14 B 29 K 67:00 105:04 C 08 L 67:00	識別記号 C F D	庁内整理番号 8016-4 F 9268-4 F	F I
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 5 頁)			
(21)出願番号 (86)(22)出願日 (85)翻訳文提出日 (86)国際出願番号 (87)国際公開番号 (87)国際公開日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国 (81)指定国 D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, C A, J P, K R, U S	特願平5-510623 平成4年(1992)12月14日 平成5年(1993)8月13日 P C T / E P 9 2 / 0 2 8 8 9 W O 9 3 / 1 2 1 6 4 平成5年(1993)6月24日 M I 9 1 A 0 0 3 3 6 6 1991年12月16日 イタリア (I T) E P (A T, B E, C H, D E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, C A, J P, K R, U S	(71)出願人 エンヌ・エ・ジ・リチエルケ・ソシエタ・ ベル・アチオニ イタリア国イ-86077ボツツィーリ (イ セルニア)、ゾーナ・インドゥストリアー レ、ロカリタ・トリベルノ(各地の表示なし) (72)発明者 アル・ガッタ、フッサイン・アリ・カシフ イタリア国イ-03014フィウッジ (フロ ジノーネ)、ピア・デッレ・ピアッジェ12 番 (74)代理人 弁理士 青山 篠 (外1名)	
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 発泡気泡ポリエステル樹脂およびその製造法

(57) 【要約】

8センチニュートンより高い溶融強度、0.8dl/gより高い固有粘度および25、000ポイズより高い複素溶融粘度を有するポリエステル樹脂を発泡押出することにより得られるポリエステル樹脂製発泡気泡物質。

特表平6-505452 (3)

ンである。

一般に発泡剤は押出機の直前の部分の閉口部から溶融混合物へ注入される。
使用量は溶融混合物の20〜30重量%にまで達することもある。并且しはその量はクロロフロロ炭化水素の場合で1〜5重量%の範囲に含まれる。

発泡剤出に反応しうる押出機であればどんなタイプのものでも用いることができ、1軸スクリュー、2軸スクリューまたは多軸スクリューの押出機を用いることができる。

得られる発泡剤の構造特性を、更に細かく且つより均一な構造に改良するために、ポリエスチレン樹脂には、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ステアリン酸アルミニウムあるいはマグネシウム、トリスチレンアルミニウムあるいはマグネシウム、テトラステアリン酸アルミニウム、炭酸鉄系第1族から第3族までの金属の化合物を5重量%までの量加えることもできる。

樹脂には、安定剤、填料、発泡剤増進剤およびポリエスチレン樹脂に通常用いられる同様の添加剤をきんでもよい。

用いることのできるポリエスチレン樹脂は、二重の芳香族カルボン酸とリオールから縮合会によって得られる樹脂である。芳香族の酸の例はテレフタル酸またはイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびジフェニルエーテルジカルボン酸である。

グリコールの例は、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、1,4-ブタンジオールである。ポリエチレングリコール、ポリブタレングリコールおよび20%未満のイソフタル酸からの単位を含むポリエチレングリコールの共重合体が好きよい樹脂である。出展例は約0.52 d l/gより高い固有粘度をもち、発泡剤は得られる試料に水分率は200 ppm好ましくは100 ppmより低くなるように乾燥される。リサイクルされたポリエスチレン樹脂を用いることができる；その品質向上処理と発泡剤はリサイクルしにくい樹脂の場合と同じである。

発泡押出機、一般に縦式で得られたいは横式機をもつ発泡樹脂はポリエ

スチレン樹脂のT_g以下の温度まで得られる。これはポリエスチレン樹脂の結晶化度を約15%以下に維持するためである。電子レンジ中で加熱される食品容器のように加熱サイクルをうけて使用される成製品に熱安定性抵抗を付与するために、成製品を60℃より高い温度一般には80〜120℃で、約5分以内の時間加熱処理するのが都合がよい。

次に実施例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

比較例 1

固有粘度0.80 d l/gのポリエチレンテレフタレート (PET) を50 kg/g/で溶媒の次に述べる1軸発泡押出機に供給した。

スクリュー径: 90 mm

スクリュー 長さ/回転数: 30

試験条件は次のとおり:

加熱ゾーンの温度: 224〜260℃

冷却ゾーンの温度: 240℃

冷却ゾーンの温度: 240〜220℃

ヘッドの温度: 240〜275℃

溶融物の温度: 224℃

溶融物の圧力: 5.2 MPa

スクリュー回転数: 24 rpm

原料剤: トリクロロプロパン

(HFC-11; 全ポリマーの3重量%)

原料: タル (全ポリマーの0.8重量%)

押出機中の平均停留時間: 4.5分

押出しは直径40mmのリング状のダイを用いた。

発泡体は得られなかった。物質は溶融状態で出たため発泡体と異なりなかった (溶融粘度および他のデータは表1を参照)。

炭素、エチルアルコール、二酸化炭素のような他の発泡剤が種々の製造に於いて用いられたが、発泡体は得られなかった。

比較例 2

固有粘度0.92 d l/gのPET (固有粘度0.70 d l/gのPETから出発し、これにビメチル酸二無水物を0.15重量%出で固有粘度増加反応により固有粘度を0.92の値に向上させた) を供給するという点だけを変えて、比較例1の試験を繰り返した。

発泡体は得られなかった。
用いたPETのレオロジー特性を表1に記載した。

実施例 1

固有粘度0.82 d l/gのPET (0.15重量%のビメチル酸二無水物を加えた固有粘度0.71 d l/gのPETを180℃で溶融品質向上反応することにより得られ、同時にビメチル酸二無水物を、押出機の加熱口周を流して500 g/hの速度で連続的に供給するという点だけを変えて、比較例1の試験を繰り返した。

押出機中の溶融物温度は259℃; 圧力は9.1 MPaであった。
流動的な独立発泡体を持った発泡体を得られた。

物質のかさ密度は150/180 kg/m³であった。
正値およびひずみは1.5 MPaであった; 圧縮率は15.4 MPa、比逃げ率は10 MPa m³/kgであった。

引っ張り強度は3.3 MPa; 引っ張り弾性率は80.7 MPaで比引り弾性率は2.2/18 MPa m³/kgであった。

実施例 2

固有粘度1.17 d l/gのPET (固有粘度0.75 d l/gのPETに、

0.15重量%のビメチル酸二無水物を加え、固有粘度1.17 d l/gを得るために品質向上反応を付けた) を供給するという点だけを変えて、比較例1の試験を繰り返した。

流動的な独立発泡体を得られ、次の特性を持つ発泡体を得られた:

かさ密度: 100/120 kg/m³

正値およびひずみ: 1 MPa

圧縮率: 4.0 MPa

逃げ弾性: 4.8 MPa

逃げ弾性率: 25 MPa

比逃げひずみ: 4.6/40 MPa m³/kg

比引りひずみ: 10/8 MPa m³/kg

用いたPETのレオロジー特性を表1に記載した。

実施例 3

固有粘度0.823 d l/gのPETを供給するという点だけを変えて、比較例1の試験を繰り返した; このPETは0.15重量%のビメチル酸二無水物を加えた、固有粘度0.75 d l/gのPETから固有粘度0.832 d l/gを得るために品質向上反応に付して得られた。

平均停留時間は8分であった。
主として独立発泡体をもった発泡体を得られた。

ビメチル酸二無水物を加えたPETのレオロジー特性を表1に記載した。
表1には実施例で用いたポリエスチレン樹脂のレオロジー特性を記載した; 所屬粘度および弾性率G'の値は極大のところである。

この決定は時間に対するこの特性の曲線を測定して行った。
測定はレオメーター プレートおよびコンプレックスを用い、キャビティダイを持つレオグラフ付グットフェルト レオグラフ 2002によって行った。

他のところでは記述していないが、両端および両端間で流れるレオロジ

一測定はすべて270℃で行った。

軟化の経時は110℃で少なくとも12時間真空乾燥した。チップは測定を始める前にサンダーで粉砕し、圧縮した。

時間経時は0.1ラジアン/秒で、コーンの径は2.5mmで行った。回転数は10ラジアン/秒で、1時間の間に2.5Mの変位があった。

角速度経時は0.1-100ラジアン/秒の範囲の角速度で行い、変形は1Mであった。

キャピラリーレオメータゲットファムトによる測定に於いて、試験中の物質の安定性を確保するために、試料は受取容器中でレオメータに導入した。

変形速度は20-2000 s/cの範囲であった。キャピラリー径は長さ30mm、内口角90°のダイの径は1mmであった。

圧縮弾性はゲットファムトの精度計のキャピラリー中のポリマーを0.2mmの速度でピストンでフィラメントとして押し出して測定した。

フィラメントはステール製鋼のついた重量の足でつかまえて、それから瞬間加速度を加速に加えていった。加速度は60mm/s²であり、衝撃された端はそのフィラメントが最高速度(1.000mm/s²)のところで衝撃に耐えられた力であった。

レオメータ測定はすべてASTM D 4440に、また計量はASTM D 4065に準拠して行われた。

270℃では樹脂の腐蝕が不完全な場合は、290℃で2mmの径のダイを用いて、圧縮試験を行った。270℃で3mm径のダイを用いて得られた圧縮強度の最小値はセンチニュートンに相当する。290℃、2mm径ダイでの圧縮強度は2-3ニュートンである。270℃での25.000ボイズに相当する290℃での圧縮強度の値は15.000ボイズである。

圧縮永久歪み、曲げ剛性及び曲げ弾性率のデータはそれぞれASTM D 1621、D 1790及びD 1623にしたがって得られた。

屈折率はフェニールとテトラクロロエタンの60/40重量比混合液で10

特表平6-505452 (4)

0ml中へポリエスチル樹脂0.5gを溶解し、ASTM D 4063-86にしたがって28℃で測定した。

表1

ポリエスチル	固有粘度	流動粘度	軟化粘度	弾性率
d1/g	0.80	0.2	1.05	1.04
比較例 1	0.92	4.2	2.5	21.8
実施例 1	0.862	25	3.59	26.0
実施例 2	1.18	20		
実施例 3	0.823	10-20	6.23	43.2

実施例 4

固有粘度1.95 d1/gのPET (このPETは0.15重量%のピロリト第二水合物を加えた、固有粘度0.74 d1/gのポリリットPETに0.3重量%のピロリト第二水合物を添加して、215℃で品質向上処理して得た)を併用するという点だけを選んで、比較例1の試験を繰り返した。

使用したPETのレオロジー特性は次の通りである：流動粘度4.3センチニュートン(2mm径ダイ使用、290℃で測定)；弾性率は40×10⁴ボイズで、弾性率G'は100 dyne/cm²/10⁴(どちらとも試験は290℃で行った)。

押し出し中の樹脂の温度は259℃、圧力は8.1 MPaであった。

得られた製品は無臭に安定性を有していた；樹脂の密度は50/80 kg/m³であった。圧縮永久歪みは20 MPa；圧縮弾性は170 MPaで圧縮率は11.6 MPaであった。

曲げ剛性は7.4 MPaで曲げ弾性率は6.4 MPaであった；曲げ弾性は44/36.1 MPa cm²/kg、引張り強度は4.0 MPa；試験点での弾性率は83 MPaで試験点での比強度は24/29 m²/kgであった。

実施例 5

固有粘度1.52 d1/gのPETを併用するという点だけを選んで、比較例1の試験を繰り返した。このPETは0.15重量%のピロリト第二水合物を加えた、固有粘度0.60 d1/gのPETを215℃で品質向上処理して得られた。

使用したPETのレオロジー特性は次の通りである：流動粘度9.5センチニュートン(2mm径ダイ使用、290℃で測定)；弾性率は4×10⁴ボイズで、弾性率G'は8.5 dyne/cm²/10⁴(どちらとも試験は290℃で行った)。

押し出し中の樹脂の温度は259℃、圧力は8.1 MPaであった。

得られた製品は無臭に安定性を有していた；樹脂の密度は70/180 kg/m³であった。圧縮永久歪みは1.6 MPa；圧縮弾性は160 MPaで圧縮に対する比強度は11.2 MPaであった。

曲げ剛性は8.2 MPaで曲げ弾性率は5.9 MPaであった；曲げ弾性は44/23.5.1 MPa cm²/kg、引張り強度は3.6 MPa；試験点での弾性率は81 MPaで試験点での比強度は23/19 m²/kgであった。

国際調査報告

PCT/JP 93/0369

INTERNATIONAL SEARCH REPORT No. 93/0369 PCT/JP 93/0369 1. International Search Report No. 93/0369 2. International Search Report No. 93/0369 3. International Search Report No. 93/0369 4. International Search Report No. 93/0369 5. International Search Report No. 93/0369 6. International Search Report No. 93/0369 7. International Search Report No. 93/0369 8. International Search Report No. 93/0369 9. International Search Report No. 93/0369 10. International Search Report No. 93/0369 11. International Search Report No. 93/0369 12. International Search Report No. 93/0369 13. International Search Report No. 93/0369 14. International Search Report No. 93/0369 15. International Search Report No. 93/0369 16. International Search Report No. 93/0369 17. International Search Report No. 93/0369 18. International Search Report No. 93/0369 19. International Search Report No. 93/0369 20. International Search Report No. 93/0369 21. International Search Report No. 93/0369 22. International Search Report No. 93/0369 23. International Search Report No. 93/0369 24. International Search Report No. 93/0369 25. International Search Report No. 93/0369 26. International Search Report No. 93/0369 27. International Search Report No. 93/0369 28. International Search Report No. 93/0369 29. International Search Report No. 93/0369 30. International Search Report No. 93/0369 31. International Search Report No. 93/0369 32. International Search Report No. 93/0369 33. International Search Report No. 93/0369 34. International Search Report No. 93/0369 35. International Search Report No. 93/0369 36. International Search Report No. 93/0369 37. International Search Report No. 93/0369 38. International Search Report No. 93/0369 39. International Search Report No. 93/0369 40. International Search Report No. 93/0369 41. International Search Report No. 93/0369 42. International Search Report No. 93/0369 43. International Search Report No. 93/0369 44. International Search Report No. 93/0369 45. International Search Report No. 93/0369 46. International Search Report No. 93/0369 47. International Search Report No. 93/0369 48. International Search Report No. 93/0369 49. International Search Report No. 93/0369 50. International Search Report No. 93/0369 51. International Search Report No. 93/0369 52. International Search Report No. 93/0369 53. International Search Report No. 93/0369 54. International Search Report No. 93/0369 55. International Search Report No. 93/0369 56. International Search Report No. 93/0369 57. International Search Report No. 93/0369 58. International Search Report No. 93/0369 59. International Search Report No. 93/0369 60. International Search Report No. 93/0369 61. International Search Report No. 93/0369 62. International Search Report No. 93/0369 63. International Search Report No. 93/0369 64. International Search Report No. 93/0369 65. International Search Report No. 93/0369 66. International Search Report No. 93/0369 67. International Search Report No. 93/0369 68. International Search Report No. 93/0369 69. International Search Report No. 93/0369 70. International Search Report No. 93/0369 71. International Search Report No. 93/0369 72. International Search Report No. 93/0369 73. International Search Report No. 93/0369 74. International Search Report No. 93/0369 75. International Search Report No. 93/0369 76. International Search Report No. 93/0369 77. International Search Report No. 93/0369 78. International Search Report No. 93/0369 79. International Search Report No. 93/0369 80. International Search Report No. 93/0369 81. International Search Report No. 93/0369 82. International Search Report No. 93/0369 83. International Search Report No. 93/0369 84. International Search Report No. 93/0369 85. International Search Report No. 93/0369 86. International Search Report No. 93/0369 87. International Search Report No. 93/0369 88. International Search Report No. 93/0369 89. International Search Report No. 93/0369 90. International Search Report No. 93/0369 91. International Search Report No. 93/0369 92. International Search Report No. 93/0369 93. International Search Report No. 93/0369 94. International Search Report No. 93/0369 95. International Search Report No. 93/0369 96. International Search Report No. 93/0369 97. International Search Report No. 93/0369 98. International Search Report No. 93/0369 99. International Search Report No. 93/0369 100. International Search Report No. 93/0369 		1. International Search Report No. 93/0369 2. International Search Report No. 93/0369 3. International Search Report No. 93/0369 4. International Search Report No. 93/0369 5. International Search Report No. 93/0369 6. International Search Report No. 93/0369 7. International Search Report No. 93/0369 8. International Search Report No. 93/0369 9. International Search Report No. 93/0369 10. International Search Report No. 93/0369 11. International Search Report No. 93/0369 12. International Search Report No. 93/0369 13. International Search Report No. 93/0369 14. International Search Report No. 93/0369 15. International Search Report No. 93/0369 16. International Search Report No. 93/0369 17. International Search Report No. 93/0369 18. International Search Report No. 93/0369 19. International Search Report No. 93/0369 20. International Search Report No. 93/0369 21. International Search Report No. 93/0369 22. International Search Report No. 93/0369 23. International Search Report No. 93/0369 24. International Search Report No. 93/0369 25. International Search Report No. 93/0369 26. International Search Report No. 93/0369 27. International Search Report No. 93/0369 28. International Search Report No. 93/0369 29. International Search Report No. 93/0369 30. International Search Report No. 93/0369 31. International Search Report No. 93/0369 32. International Search Report No. 93/0369 33. International Search Report No. 93/0369 34. International Search Report No. 93/0369 35. International Search Report No. 93/0369 36. International Search Report No. 93/0369 37. International Search Report No. 93/0369 38. International Search Report No. 93/0369 39. International Search Report No. 93/0369 40. International Search Report No. 93/0369 41. International Search Report No. 93/0369 42. International Search Report No. 93/0369 43. International Search Report No. 93/0369 44. International Search Report No. 93/0369 45. International Search Report No. 93/0369 46. International Search Report No. 93/0369 47. International Search Report No. 93/0369 48. International Search Report No. 93/0369 49. International Search Report No. 93/0369 50. International Search Report No. 93/0369 51. International Search Report No. 93/0369 52. International Search Report No. 93/0369 53. International Search Report No. 93/0369 54. International Search Report No. 93/0369 55. International Search Report No. 93/0369 56. International Search Report No. 93/0369 57. International Search Report No. 93/0369 58. International Search Report No. 93/0369 59. International Search Report No. 93/0369 60. International Search Report No. 93/0369 61. International Search Report No. 93/0369 62. International Search Report No. 93/0369 63. International Search Report No. 93/0369 64. International Search Report No. 93/0369 65. International Search Report No. 93/0369 66. International Search Report No. 93/0369 67. International Search Report No. 93/0369 68. International Search Report No. 93/0369 69. International Search Report No. 93/0369 70. International Search Report No. 93/0369 71. International Search Report No. 93/0369 72. International Search Report No. 93/0369 73. International Search Report No. 93/0369 74. International Search Report No. 93/0369 75. International Search Report No. 93/0369 76. International Search Report No. 93/0369 77. International Search Report No. 93/0369 78. International Search Report No. 93/0369 79. International Search Report No. 93/0369 80. International Search Report No. 93/0369 81. International Search Report No. 93/0369 82. International Search Report No. 93/0369 83. International Search Report No. 93/0369 84. International Search Report No. 93/0369 85. International Search Report No. 93/0369 86. International Search Report No. 93/0369 87. International Search Report No. 93/0369 88. International Search Report No. 93/0369 89. International Search Report No. 93/0369 90. International Search Report No. 93/0369 91. International Search Report No. 93/0369 92. International Search Report No. 93/0369 93. International Search Report No. 93/0369 94. International Search Report No. 93/0369 95. International Search Report No. 93/0369 96. International Search Report No. 93/0369 97. International Search Report No. 93/0369 98. International Search Report No. 93/0369 99. International Search Report No. 93/0369 100. International Search Report No. 93/0369
--	--	--